

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313793

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

C08L 67/02
C09D167/02

(21)Application number : 11-121362

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 28.04.1999

(72)Inventor : FUJITA EIJI
KAJIMARU HIROSHI
JO SEIKA
SHIRASAWA DAISUKE
HATA KIYOMI

(54) AQUEOUS DISPERSION OF POLYESTER RESIN AND COATING FILM FORMED PRODUCT MADE THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous dispersion capable of forming coating films excellent in water resistance and chemical resistance (in particular, alcohol resistance), and to obtain such a coating film formed product by using the above aqueous dispersion.

SOLUTION: This aqueous dispersion of polyester resin is obtained by formulating the components A to C as described below: (A) a polyester resin composed of polybasic acid component and polyhydric alcohol component, having an acid value of 8-40 mgKOH/g, glass transition temperature of $\geq 40^{\circ}\text{C}$ or number-average molecular weight of $\geq 9,000$, (B) a basic compound, and (C) an organic solvent at 0.5-50 wt.% based on this aqueous dispersion, selected from ketones, alcohols and glycol derivatives, and having a boiling point of $\leq 150^{\circ}\text{C}$; wherein the polyester resin microparticles are homogeneously dispersed in an aqueous medium.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-313793
(P2000-313793A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 J 0 0 2
C 0 9 D 167/02		C 0 9 D 167/02	4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-121362

(22) 出願日 平成11年4月28日 (1999. 4. 28)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 藤田 英二

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 梶丸 弘

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 徐 静華

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂水分散体及びそれから得られる被膜形成物

(57) 【要約】

【課題】 耐水性や耐薬品性（特に耐アルコール性）に優れた被膜を形成できるポリエステル樹脂水分散体及びそのような被膜形成物を提供する。

【解決手段】 下記（A）～（C）成分が配合されてなり、ポリエステル樹脂の微粒子が水性媒体中に均一分散してなることを特徴とするポリエステル樹脂水分散体。

（A）多塩基酸成分と、多価アルコール成分とより構成され、酸価が8～40 mg KOH/g であり、ガラス転移温度が40℃以上であるか又は数平均分子量が9,000以上であるポリエステル樹脂。

（B）塩基性化合物

（C）ポリエステル樹脂水分散体に対して0.5～50重量%の、ケトン、アルコール、グリコール誘導体から選択される150℃以下の沸点を有する有機溶剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)～(C)成分が配合されてなり、ポリエステル樹脂の微粒子が水性媒体中に均一分散してなることを特徴とするポリエステル樹脂水分散体。

(A) 多塩基酸成分と、多価アルコール成分とより構成され、酸価が8～40mg KOH/gであり、ガラス転移温度が40℃以上であるか又は数平均分子量が9,000以上であるポリエステル樹脂。

(B) 塩基性化合物

(C) ポリエステル樹脂水分散体に対して0.5～50重量%の、ケトン、アルコール、グリコール誘導体から選択される150℃以下の沸点を有する有機溶剤。

【請求項2】 請求項1記載のポリエステル樹脂水分散体から得られ、110℃の雰囲気下で30分間の熱処理を施された際の熱重量減少率が5%以下であることを特徴とする被膜形成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、接着剤、インキやフィルムコート剤、繊維処理剤、紙塗工剤等の各種コーティング剤のバインダー成分として有用なポリエステル樹脂水分散体及びポリエステル樹脂被膜形成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 多塩基酸成分と多価アルコール成分より構成される高分子量のポリエステル樹脂（いわゆるオイルフリーアルキド樹脂）は、繊維、フィルムや各種成形材料として使用されている。また、塗料、インキ、接着剤、コーティング剤等の分野においても、良好な顔料分散性を示すこと及び形成される被膜が加工性、耐薬品性、耐候性、各種基材への密着性等に優れることから、各種のバインダー成分として大量に使用されている。かかる高分子量ポリエステル樹脂において、その多塩基酸成分として芳香族多塩基酸、特にテレフタル酸成分を含有する場合には、この樹脂から形成される被膜の他の物性を犠牲にすることなく、被膜の加工性、耐水性、耐薬品性、耐候性を向上させることができることは良く知られている。しかしながら、ポリエステル樹脂においては、これを構成する全酸成分に占める芳香族多塩基酸、特にテレフタル酸成分の割合が増加するにつれ、汎用の有機溶剤に高濃度で安定に溶解することができなくなるため、液状で調製することができず、このことがかかる樹脂の使用に著しい制限を加える原因となっていた。そこで、かかる樹脂の高濃度での「液状化」技術の開発が長年にわたって望まれているところであった。

【0003】 一方、近年の環境保護、省資源、消防法等による危険物規制、職場環境改善の立場から、各種の樹脂の有機溶剤による「液状化」を水性媒体による「液状化」、すなわち、水性化に代替する動きが活発である。そのような事情は、ポリエステル樹脂についても同様で

あるが、酸成分として芳香族多塩基酸、特にテレフタル酸を多量に含有する高分子量ポリエステル樹脂は、優れた性能を有する被膜を形成するだけでなく、かかる樹脂骨格が耐加水分解性に優れることから、水性化した場合の貯蔵安定性にも優れることが期待される。

【0004】 このような状況に対して、本発明者らは先に、ポリエステル樹脂が特定量の酸価を有しておれば、これを液状化せずにペレット状～粒状で水性化処理に供しても、該ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機化合物（有機溶剤）及び塩基性化合物を用いて、該ポリエステル樹脂のガラス転移温度又は60℃のうちの高い方の温度以上に加熱し、しかも所定の条件で攪拌すれば、驚くほどの速さで水性化が進行することを見いだした。そして、得られたポリエステル樹脂水分散体中の樹脂微粒子の粒径分布を最適化し、更にポリエステル樹脂の分子量分布を制御するか、或いは、水性化の際に特定の保護コロイド作用を有する化合物をごく少量併用すれば、該水分散体の貯蔵安定性が著しく向上し、しかもこれを用いて形成される被膜が該ポリエステル樹脂の本来有する優れた性能を発現することを見いだし、特許出願した（特開平9-296100号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ポリエステル樹脂水分散体が接着剤、インキやフィルムコート剤、繊維処理剤、紙塗工剤等の各種コーティング剤として使用される際には、硬化剤を併用せず、しかも低温・短時間の乾燥しか行われない場合が多い。そのような場合においては、上記の先願発明の水分散体による対応でも、被膜の耐水性や耐薬品性が必ずしも十分ではなく、特にインキや各種コーティング剤のバインダー成分として使用される際には、得られる画像や被膜の耐アルコール性が不足する場合があった。そこで本発明の課題は、上記の先願発明に対してその長所を何等損なうことなく、耐水性や耐薬品性（特に耐アルコール性）に優れた被膜を形成できるポリエステル樹脂水分散体及びそのような被膜形成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、先願発明に対して更に詳細な検討を加えた結果、ポリエステル樹脂の分子量もしくはガラス転移温度を一定の値以上にする被膜の耐アルコール性が向上することを見いだし、また、被膜を形成させる際の乾燥時に、ポリエステル樹脂水分散体中に含まれている水及び有機溶剤を共沸させ、乾燥後の被膜中に残存する水及び有機溶剤の量を著しく低下させることによって被膜の耐水性や耐薬品性を向上させることに成功し、本発明に到達した。

【0007】 すなわち、本発明の要旨は、第1に、下記(A)～(C)成分が配合されてなり、ポリエステル樹脂の微粒子が水性媒体中に均一分散してなることを特徴

とするポリエステル樹脂水分散体である。

(A) 多塩基酸成分と、多価アルコール成分とより構成され、酸価が8~40mg KOH/gであり、ガラス転移温度が40℃以上であるか又は数平均分子量が9,000以上であるポリエステル樹脂。

(B) 塩基性化合物

(C) ポリエステル樹脂水分散体に対して0.5~50重量%の、ケトン、アルコール、グリコール誘導体から選択される150℃以下の沸点を有する有機溶剤。

【0008】第2に、上記のポリエステル樹脂水分散体から得られ、110℃の雰囲気下で30分間の熱処理を施された際の熱重量減少率が5%以下であることを特徴とする被膜形成物である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポリエステル樹脂水分散体は、上記の(A)~(C)成分が配合されてなる水性の液状物であり、コーティング等の手法を用いて成膜し、これを乾燥させたポリエステル樹脂被膜(以下、被膜形成物と記す)を得るのに好適なポリエステル樹脂水分散体である。まず、本発明のポリエステル樹脂水分散体に配合される各成分について説明する。

〔(A)成分〕本発明におけるポリエステル樹脂は、多塩基酸成分と多価アルコール成分より構成され、本来それ自身で水に分散又は溶解しないものである。また、水分散体を形成する際の親水基としてのカルボキシル基を含有するものである。

【0010】本発明におけるポリエステル樹脂は、多塩基酸と多価アルコールを用いて合成することができる。そのような多塩基酸としては、芳香族多塩基酸、脂肪族多塩基酸、脂環族多塩基酸を挙げることができる。具体的な化合物では、芳香族多塩基酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類が挙げられ、脂肪族多塩基酸としては、シュウ酸、(無水)コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、アイコサン二酸、水添ダイマー酸等の飽和ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、ダイマー酸等の不飽和の脂肪族ジカルボン酸類が挙げられ、脂環族多塩基酸としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸、無水2,5-ノルボルネンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸等の脂環族ジカルボン酸類が挙げられる。また、樹脂の耐水性を損なわない範囲で、必要に応じて少量の5-ナトリウムスルホイソフタル酸や5-ヒドロキシイソフタル酸を用いることができる。

【0011】上記した多塩基酸の中でも、芳香族多塩基酸を用いることが好ましく、ポリエステル樹脂を構成する全酸成分に占める芳香族多塩基酸成分の割合としては、50モル%以上であることが、被膜形成物の硬度、耐薬品性、耐水性を向上させるうえで好ましく、70モル%以上であることが、樹脂の耐加水分解性を高めて水分散体の貯蔵安定性を向上させるうえでより好ましい。さらに言えば、被膜形成物の他の性能とバランスをとりながらその加工性、耐水性、耐薬品性、耐候性等を向上させることができる点において、ポリエステル樹脂を構成する全酸成分のうちの65モル%以上がテレフタル酸成分であることが特に好ましい。

【0012】また、多価アルコールとしては、炭素数2~10の脂肪族グリコール、炭素数6~12の脂環族グリコール、エーテル結合含有グリコール等を挙げることができる。具体的な化合物では、炭素数2~10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等が挙げられ、炭素数6~12の脂環族グリコールとしては、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。エーテル結合含有グリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにはビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキシド又はプロピレンオキシドをそれぞれ1~数モル付加して得られるグリコール類、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等が挙げられるが、エーテル構造は被膜形成物の耐水性、耐候性を低下させることから、ポリエステル樹脂を構成する多価アルコール成分としてのエーテル結合含有グリコールの使用量は、全多価アルコール成分の10重量%以下、更には5重量%以下にとどめることが好ましい。なお、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールも必要に応じて使用することができる。

【0013】上記した多価アルコールの中でも、エチレングリコールを用いることが好ましく、ポリエステル樹脂を構成する全多価アルコール成分に占めるエチレングリコールの割合としては、40モル%以上、特に50モル%以上であることが、被膜形成物の諸性能にバランスが取れ、被膜形成物の耐水性及び耐薬品性を向上させるという点で好ましい。エチレングリコールは工業的に多量に生産されていて安価であるという長所も有しているので好ましい。

【0014】また、多塩基酸又は多価アルコールとしては、3官能以上の多塩基酸又は多価アルコールを使用し

てもよい。そのような3官能以上の多塩基酸としては、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等が挙げられ、3官能以上の多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。但し、3官能以上の多塩基酸又は多価アルコールの使用量としては、ポリエステル樹脂を構成する全酸成分又は全アルコール成分に対し10モル%以下、更には5モル%以下となる範囲にとどめることが、被膜形成物の高加工性を発現させるうえで好ましい。

【0015】なお、本発明におけるポリエステル樹脂を構成する酸成分としては、多塩基酸以外に、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の脂肪酸やそのエステル形成性誘導体、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、シクロヘキサン酸、4-ヒドロキシフェニルステアリン酸等の高沸点のモノカルボン酸、ε-カプロラクトン、乳酸、β-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やそのエステル形成性誘導体を使用してもよい。また、ポリエステル樹脂を構成するアルコール成分としては、ステアリルアルコール、2-フェノキシエタノール等の高沸点のモノアルコールを使用してもよい。ただし、上記したモノカルボン酸成分及びモノアルコール成分の使用量としては、ポリエステル樹脂を構成する全酸成分及び全アルコール成分に占める割合がそれぞれ5mol%以下となるような範囲にとどめることが好ましい。

【0016】本発明におけるポリエステル樹脂の酸価の範囲としては、8~40mg KOH/gであることが必要であり、10~36mg KOH/gが好ましく、10~28mg KOH/gがより好ましい。この酸価が40mg KOH/gを超えると、ポリエステル樹脂水分散体から被膜を形成させて乾燥する際に、被膜形成物から水及び有機溶剤が揮発し難く、被膜形成物の耐水性及び耐薬品性が低下する。一方、酸価が8mg KOH/g未満の場合には、水性化に寄与するカルボキシル基の量が十分でなく、良好な水分散体を得ることができない。

【0017】また、本発明におけるポリエステル樹脂は、DSC(示差走査熱量)分析で測定されるガラス転移温度が40℃以上であるか、またはGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、流出液:テトラヒドロフラン、ポリスチレン換算)で測定される数平均分子量が9,000以上であるかのいずれかの条件を満たす必要がある。このいずれの条件をも満たさない場合、すなわち数平均分子量が9,000未満でかつガラス転移

温度が40℃未満の場合には、被膜形成物の耐水性や耐薬品性が低下するばかりでなく、加工性にも劣る場合がある。ガラス転移温度としては、43℃以上が好ましく、47℃以上が特に好ましい。また、数平均分子量としては、10,000~25,000が好ましく、11,000~20,000が特に好ましい。ただし、分子量分布については何ら制限されない。なお、ポリエステル樹脂がテトラヒドロフランに溶解せず、上記の数平均分子量を測定できない場合には、後述する方法によって測定した相対粘度で代用できる。この場合においては、数平均分子量が9,000以上であることに対して相対粘度が1.37以上であることで代用し、相対粘度としては、1.38~2.30が好ましく、1.40~2.00が特に好ましい。

【0018】本発明におけるポリエステル樹脂を合成する方法としては、公知の方法を応用すればよい。例えば、(a)全モノマー成分及び/又はその低重合体を不活性雰囲気下で180~250℃、2.5~10時間程度反応させてエステル化反応を行い、引き続いてエステル交換反応触媒の存在下、1 Torr以下の減圧下に220~280℃の温度で所望の分子量に達するまで重縮合反応を進めてポリエステル樹脂を得る方法、(b)前記重縮合反応を、目標とする分子量に達する以前の段階で終了し、反応生成物を次工程でエポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、ビスオキサゾリン系化合物等から選ばれる鎖長延長剤と混合し、短時間反応させることにより高分子量化を図る方法、(c)前記重縮合反応を目標とする分子量以上の段階まで進めておき、モノマー成分を更に添加し、不活性雰囲気、常圧~加圧系で解重合を行うことで目標とする分子量のポリエステル樹脂を得る方法等を用いることができる。

【0019】なお、ポリエステル樹脂において、水分散体を得る(以下、水性化)のに必要なカルボキシル基は、樹脂骨格中に存在するよりも樹脂分子鎖の末端に偏在していることが、形成される被膜の耐水性、耐薬品性等の面から好ましい。副反応やゲル化等を伴わずに、そのようなポリエステル樹脂を得る方法としては、上記した方法(a)において、重縮合反応開始時以降に3官能以上の多塩基酸またはそのエステル形成性誘導体を添加するか、あるいは、重縮合反応の終了直前に多塩基酸の酸無水物を添加する方法、上記した方法(b)において、大部分の分子鎖末端がカルボキシル基である低分子量ポリエステル樹脂を鎖長延長剤により高分子量化させる方法、上記した方法(c)において解重合剤として多塩基酸またはそのエステル形成性誘導体を使用する方法等を用いることができる。

【0020】本発明のポリエステル樹脂水分散体におけるポリエステル樹脂の含有率としては、その使用される用途、目的とする被膜の厚み、成形方法によって適宜選択されるが、0.5~50重量%とすることが好まし

く、1～40重量%がより好ましい。後述するように、本発明のポリエステル樹脂水分散体はポリエステル樹脂の含有率が20重量%以上といった高固形分濃度であっても貯蔵安定性に優れるという長所を有するが、ポリエステル樹脂の含有率が50重量%を超えるとポリエステル樹脂水分散体の粘度が著しく高くなり、使用に供せない場合があるので好ましくない。一方、0.5重量%未満では、均一な被膜を形成できない場合があるので好ましくない。なお、ポリエステル樹脂水分散体にポリエステル樹脂以外の他の固形分を添加しない限りにおいては、ポリエステル樹脂水分散体の固形分濃度は、上記したポリエステル樹脂の含有率に等しい。

【0021】〔B〕成分]本発明のポリエステル樹脂水分散体において、塩基性化合物は、ポリエステル樹脂を水性化させる際に、ポリエステル樹脂を中和させるための成分として必要である。本発明においては上記の中和反応、すなわち塩基性化合物とポリエステル樹脂中の親水基であるカルボキシル基との中和反応が水性化の起動力であり、しかも中和反応で生成したカルボキシルアニオン間の電気反発力によって、ポリエステル樹脂微粒子間の凝集を防ぐことができる。また、塩基性化合物が被膜形成物中に残存するとその性能を低下させる傾向があるため、本発明における塩基性化合物としては、乾燥によって揮散させ易い化合物が好ましい。

【0022】そのような塩基性化合物としては、沸点の低いアンモニアや有機アミン化合物が挙げられ、有機アミン化合物の沸点としては、160℃以下であることが好ましい。また、水と共沸可能なものが特に好ましい。本発明に好ましく用いられる塩基性化合物を具体的に例示すれば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、N-メチル-N-エタノールアミン、プロピレンジアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピペリジン等が挙げられる。なお、塩基性化合物としては、単一でも、また複数の種類のものを混合して用いてもよい。

【0023】本発明のポリエステル樹脂水分散体における塩基性化合物の含有率としては、ポリエステル樹脂中に含まれるカルボキシル基の量に応じて、少なくともこれを部分中和し得る量、すなわち、カルボキシル基に対して0.2～1.5倍当量であることが好ましく、0.4～1.3倍当量がより好ましい。0.2倍当量未満では塩基性化合物添加の効果が認められない場合があり、一方1.5倍当量を超えると、ポリエステル樹脂水分散体が著しく増粘する場合があるので好ましくない。な

お、ここで言う塩基性化合物の含有率としては、上記の中和反応によってカルボン酸塩を生成するのに消費された分も含めて計算された値とする。すなわち、コーティング組成物を得る際に添加された塩基性化合物の添加量から計算された値とする。

【0024】〔C〕成分]本発明のポリエステル樹脂水分散体において、ポリエステル樹脂の水性化を促進させる成分として、有機溶剤が含有されていることが必要である。さらに、それ自身が被膜形成物から揮発し易く、しかも水と共沸して水の揮発を促進させる作用を有する成分としての有機溶剤としては、ケトン、アルコール、グリコール誘導体から選択される150℃以下の沸点を有する有機溶剤であることが必要である。有機溶剤がケトン、アルコール、グリコール誘導体から選択される150℃以下の沸点を有する有機溶剤でなければ、水分散体をコーティングする際にハジキや泡が発生したり、水分散体の安定性が損なわれる場合がある。上記した中でも、アルコールが特に好ましく用いられる。また、有機溶剤の沸点としては、130℃以下であることが好ましく、110℃以下が特に好ましい。上記の有機溶剤の含有率としては、ポリエステル樹脂水分散体に対して0.5～50重量%であることが必要であり、好ましくは5～45重量%であり、特に好ましくは10～40重量%である。有機溶剤の含有率が0.5重量%未満では、ポリエステル樹脂の水性化が困難であり、また、水性化できた場合でも、コーティング時にハジキや泡が発生し易い傾向にある。一方、含有率が50重量%を超えると、分散体の安定性を損なう場合があるだけでなく、水性化という本来の目的に適合しない。

【0025】本発明に用いることのできる有機溶剤を具体的に例示すれば、アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、sec-アミルアルコール、tert-アミルアルコール、1-エチル-1-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシブタノール等が挙げられ、ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン等が挙げられ、グリコール誘導体としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピル

エーテル、ジブロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。なお、有機溶剤としては、単一でも、また複数の種類のものを混合して用いてもよい。

【0026】次に、上記の各成分を水性媒体中に配合して本発明のポリエステル樹脂水分散体を得る方法について説明する。ポリエステル樹脂水分散体を得る方法としては、特に限定されず、当業者に広く知られた方法を応用することができる。例えば、ポリエステル樹脂を汎用の有機溶剤に溶解させた溶液あるいは溶融体を、界面活性剤が添加され、しかも高速で攪拌されている水性媒体中に少量ずつ添加してゆく方法（強制乳化法）や、攪拌下の該溶液あるいは溶融体中に水性媒体を少量ずつ添加して転相させて安定な水分散体を得る方法（転相乳化法）等を応用して行うことができる。

【0027】しかしながら本発明においては、以下の理由から、特開平9-296100号公報に記載の方法が特に推奨される。すなわち、1）芳香族多塩基酸成分、特にテレフタル酸の含有率が高く、比較的高分子量のポリエステル樹脂であっても、特殊なモノマー成分や、被膜形成物中にイオン性基が残存するような構造をポリエステル樹脂中に一切、導入せず、しかも、界面活性剤のような低分子量の親水性化合物を外部添加しなくても水性化でき、2）（C）成分を、ポリエステル樹脂水分散体に対して0.5～50重量%含有するという条件を満たすように添加しても安定な水分散体を製造することができ、さらに、3）高固形分濃度であっても貯蔵安定性及び後で他成分を添加する際の混合安定性に極めて優れたポリエステル樹脂水分散体を、4）特殊な設備を使用せず、しかも比較的単純な工程で安定した品質で生産できる方法であるため、本発明のポリエステル樹脂水分散体の製造方法として適している。また、この方法においては、粗大なポリエステル樹脂粉末ないし粒状物を出発原料として用いて行っても、微粒子化されたポリエステル樹脂水分散体を得ることができる。なお、この方法において出発原料として用いるポリエステル樹脂粉末ないし粒状物の大きさを、立方体形状に換算した一辺の長さで表わすと、その長さとしては、8mm以下であることが好ましく、1～5mmがより好ましく、1.5～3mmが特に好ましい。

【0028】上記の方法をより詳細に説明すると、ポリエステル樹脂粉末ないし粒状物を室温付近で水媒体に混合・粗分散させる分散工程と、これを攪拌しながら決められた温度まで加熱する加熱工程と、ポリエステル樹脂のガラス転移温度又は60℃のうちの高い方の温度～90℃で所定の条件で攪拌して該ポリエステル樹脂を微粒子化する水性化工程と、これを40℃以下まで冷却する冷却工程という4工程から構成されており、これらの工程が連続で実施される。これらの工程を行うための装置としては、液体を投入できる槽を備え、槽内に投入された水性媒体と樹脂粉末ないしは粒状物の混合物を適度に

攪拌でき、槽内を60～90℃に加熱できればよく、固/液攪拌装置や乳化機として広く当業者に知られている装置を使用することができる。そのような具体的な装置としては、プロベラミキサー、タービンミキサーのような軸の攪拌機、タービン・ステータ型高速回転式攪拌機（特殊機化工業製、「T. K. Homo-Mixer」「T. K. Homo-Jettor」、IKA-MASCHINENBAU社製、「Ultra-Turrax」等）、高速剪断型ミキサと槽壁面を掻き取るスクレーパ付き低速撹動型の混練パドルやアンカーミキサを併用した複合型攪拌機（特殊機化工業製、「T. K. Agi-Homo-Mixer」「T. K. Combi-mix」等）を例示することができる。装置の方式としては、バッチ式であってもよく、原料投入と処理物の取り出しを連続で行うような連続生産式のものであってもよい。また装置の槽としては、密閉できる形式のものが好ましい。

【0029】上記の4工程において、ポリエステル樹脂水分散体に配合される成分のうち、（A）成分（ポリエステル樹脂）は分散工程が終了するまでに系に配合されている必要があるが、（B）成分（塩基性化合物）及び（C）成分（有機溶剤）は、分散工程～水性化工程の任意の工程で配合される。ポリエステル樹脂の塊状化を防ぐ目的で実施される分散工程は、通常、室温下での攪拌によって行われるが、次工程である加熱工程に長時間を要する場合には、槽内を加熱しながら分散工程を実施してもよい。ただしその場合、槽内温度が40℃に達するまでにポリエステル樹脂粉末ないし粒状物が水性媒体中に下記の完全浮遊状態で分散していることが望まれる。分散工程の終点、すなわち、ポリエステル樹脂粉末ないし粒状物が完全浮遊状態で分散している状態とは、T. N. Zwietering (Chemical Engineering Science, 8巻, 244頁, 1958年) が定義した「完全浮遊状態」、すなわち、一個の粒子といえども槽底に1～2秒以上留まっていることがない状態のことであり、槽内はこの「完全浮遊状態」を達成する完全浮遊攪拌速度以上で攪拌されることが好ましい。この状態を保たれた系は加熱工程に移され、ポリエステル樹脂のガラス転移温度又は60℃のうちの高い方の温度～90℃に加熱され、続く水性化工程で、通常15～120分間攪拌され続けることによって、ポリエステル樹脂が水性化される。そして攪拌速度が落とされ、緩やかに攪拌されながら40℃以下まで冷却される冷却工程を経て、所望のポリエステル樹脂水分散体得られる。なお、（C）成分については、上記の分散工程～水性化工程で配合される以外に、得られたポリエステル樹脂水分散体に本発明の範囲内でさらに後で加えられてもよい。ただしその場合及び本発明のポリエステル樹脂水分散体と他の成分とを混合する場合には、40℃以下でこれらの操作を行うことが好ましい。40

℃を超える条件で行うと、他の条件にもよるが、相分離を起こしたり、系が著しく増粘する場合がある。

【0030】上記の方法で得られたポリエステル樹脂水分散体は、ポリエステル樹脂が十分に微粒子化されたものではあるが、必要に応じてさらに細粒化することを目的に、下記のジェット粉砕処理を行ってもよい。本発明でいうジェット粉砕処理とは、上記のポリエステル樹脂水分散体のような流体を、高圧下でノズルやスリットのような細孔より噴出させ、樹脂粒子同士や樹脂粒子と衝突板等とを衝突させて、機械的なエネルギーによって樹脂粒子をさらに細粒化することである。ジェット粉砕処理を行うために用いられる装置の例としては、流体を高圧下でノズルより噴出させ、これを衝突板等に衝突させて樹脂粒子を細粒化する粉砕機（例えば、A. P. V. GAULIN社製「ホモジナイザー」、みずほ工業社製、「マイクロフルイタイザーM-110E/H」等）、流体を高圧下でノズルより噴出させ、これに超音波を照射して樹脂粒子を細粒化する粉砕機（例えば、特殊機化工業社製「T. K. ミクロマイザー」、SONIC CORPORATION製「ソノレーター」等）、流体を高圧下で運動エネルギーを与えて高速流体同士を衝突させ、樹脂粒子を細粒化する粉砕機（例えば、ナノマイザー社製「ナノマイザーPEN」等）等が挙げられる。

【0031】本発明のポリエステル樹脂水分散体は、ポリエステル樹脂の微粒子が水性媒体中に均一分散して存在するものである。ここでいう均一分散とは、外観上、ポリエステル樹脂水分散体中に沈澱や相分離、あるいは皮張りといった、樹脂濃度が局部的に他の部分と相違する部分が見いだされない状態にあることを言う。また、ポリエステル樹脂の微粒子とは、ポリエステル樹脂水分散体を300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）で加圧濾過（空気圧2kg/cm²）した際に、フィルター上に残存しないポリエステル樹脂粒子のことである。本発明のポリエステル樹脂水分散体には、上記の加圧濾過においてフィルター上に残存するような粗大なポリエステル樹脂粒子が含まれていないことが望ましいが、製造時に上記の加圧濾過等によって粗大な粒子を取り除いておいてもよい。

【0032】また、本発明のポリエステル樹脂水分散体の貯蔵安定性や他成分との混合安定性、希釈安定性等を向上させるという点において、該水分散体の光透過率（光波長：750nm）としては、5～85%であることが好ましく、10～75%がより好ましく、15～70%が特に好ましい。かかる光透過率の値は、水分散体をなんら希釈することなく測定されるものであり、この値が5%未満であると、水分散体の貯蔵中に凝集や沈澱を生成し易く、また、他成分との混合安定性に劣り、被膜形成物の光沢や各種耐性が劣る傾向にある。一方、85%を超えると、水分散体中のポリエステル樹脂微粒子

の粒径が小さすぎるために、樹脂が加水分解を受け易く水分散体の貯蔵安定性が劣る傾向にあるだけでなく、驚くべきことに、かかる水分散体から被膜を形成する際の乾燥速度が遅くなり、その結果として被膜形成物の耐水性や耐薬品性、加工性等が低下する場合がある。

【0033】上記の光透過率は、上記のポリエステル樹脂水分散体の製造において、ポリエステル樹脂の酸価、塩基性化合物や有機溶剤の種類及び添加量、製造時の条件等によって制御できるが、水分散体の固形分濃度や使用時の他成分との混合の有無、被膜形成方法、さらには被膜形成物に対する要求性能等を勘案して制御すべきである。なお、ポリエステル樹脂水分散体に光の透過を妨げる顔料や染料等を含む場合のポリエステル樹脂水分散体の光透過率としては、下記の2法のいずれかにより測定して求めた値を採用するものとする。

（1）ポリエステル樹脂に対して比重差の大きい顔料を含む場合は、遠心分離を行い、固形分に対する顔料の含有率が1重量%未満でかつ、顔料以外の固形分濃度が配合量から計算された値の98%以上を満たす上澄液を調製し、これを測定に供して得られた値を光透過率とする。

（2）方法（1）が使えない染料等を含む場合は、該染料に由来する透過率の低下分（吸光度）を予め測定しておき、該染料を含むポリエステル樹脂水分散体について測定して得られた結果よりこの寄与を除去して求めた値を光透過率とする。

【0034】本発明のポリエステル樹脂水分散体は接着剤、インキ、繊維処理剤、紙塗工剤や各種コーティング剤等の用途に使用することができる。使用の際には、必要に応じて硬化剤、顔料、染料、他の水性樹脂や各種の薬剤等をポリエステル樹脂水分散体に添加して混合することができる。そのような硬化剤としては、フェノール樹脂、アミノプラスト樹脂、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物及びその各種ブロックイソシアネート化合物、多官能アジリジン化合物等を挙げることができる。反応触媒や促進剤も必要に応じて併用することができる。また、薬剤としてはハジキ防止剤、レベリング剤、消泡剤、ワキ防止剤、レオロジーコントロール剤、顔料分散剤、滑剤等を挙げることができる。

【0035】また、本発明におけるポリエステル樹脂水分散体は、ディップコート法、はけ塗り法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、カーテンフローコート法、各種印刷法等により、金属、樹脂成形体（フィルム、織布、糸等も含む）、紙、ガラス等の各種基材上に均一にコーティングしたり、基材中に含浸させることができる。そして、必要に応じて室温付近でセッティングされた後、乾燥工程に供され、均一で光沢度の高い被膜形成物が得られる。この乾燥工程は通常、熱風循環型のオープンや赤外線ヒーター等により、60～

160℃で数秒間～百秒間程度実施される。また、上記した硬化剤が併用される場合は、さらに硬化反応を進行させるための加熱処理に供される。

【0036】また、本発明の被膜形成物とは、本発明のポリエステル樹脂水分分散体から上記の方法等によって得られる被膜形成物を言い、上記した硬化剤、顔料、染料、他の水性樹脂や各種添加剤等を配合したポリエステル樹脂水分分散体から得られる被膜形成物も本発明の被膜形成物に含める。本発明の被膜形成物の熱重量減少率としては、110℃の雰囲気下で30分間の熱処理を加えた際の熱重量減少率が5%以下である必要があり、3%以下であることがより好ましい。熱重量減少率が5%を超える場合には、耐水性及び耐薬品性が低下する傾向にある。また、本発明の被膜形成物の厚みとしては、コーティング方法や用途、要求性能によっても異なるが、0.01～50μmであることが好ましく、0.1～30μmであることが好ましい。

【0037】

【実施例】以下に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂水分分散体及び被膜形成物の特性については、下記の方法によって評価した。

【0038】(1) ポリエステル樹脂の組成

¹H-NMR分析(バリアン社製、300MHz)より求めた。また、¹H-NMRスペクトル上に帰属・定量可能なピークが認められない構成モノマーを含む樹脂については、封管中230℃で8時間メタノール分解を行った後に、ガスクロマトグラム分析に供し、定量分析を行った。

(2) ポリエステル樹脂の酸価

ポリエステル樹脂1gを50mlのジオキサン/水=9/1(容積比)混合溶媒に完全に溶解し、フェノールフタレインを指示薬としてKOHで滴定を行い、中和に消費されたKOHのmg数を酸価として求めた。

(3) ポリエステル樹脂の数平均分子量、相対粘度

数平均分子量は、すでに述べたように、GPC分析(島津製作所製の紫外-可視分光光度計を使用、検出波長:254nm、溶媒:テトラヒドロフラン、ポリスチレン換算)により求めた。また、相対粘度は、ポリエステル樹脂をフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの等重量混合溶媒に1重量%の濃度で溶解し、ウベローデ粘度管を用いて、20℃で測定した。なお、相対粘度はテトラヒドロフランに溶解せずGPC分析ができない樹脂に限り測定した。

(4) ポリエステル樹脂のガラス転移温度

ポリエステル樹脂10mgをサンプルとし、DSC(示差走査熱量測定)装置(パーキン エルマー社製 DSC7)を用いて昇温速度10℃/分の条件で測定を行い、得られた昇温曲線中のガラス転移に由来する2つの

折曲点の温度の中間値を求め、これをガラス転移温度とした。

【0039】(5) ポリエステル樹脂水分分散体の固形分濃度

ポリエステル樹脂水分分散体を適量秤量し、これを温度180℃で残存物(固形分)の重量が恒量に達するまで加熱し、固形分濃度を求めた。

(6) ポリエステル樹脂水分分散体の光透過率

ポリエステル樹脂水分分散体をセル長0.2cmの石英セルに入れ、波長750nmの光に対する温度25℃での光透過率を測定した。尚、ブランクとしては蒸留水を用いた。

(7) ポリエステル樹脂水分分散体の粘度

コーン・プレート型の回転粘度計[(株)レオロジ製、MR-3ソリキッドメータ]を用い、剪断速度10sec⁻¹、温度25℃での粘度を測定した。ただし、水分分散体のチキソ性を考慮して、回転を始めて定常状態になった時点での粘度を求めた。

(8) ポリエステル樹脂水分分散体の貯蔵安定性

ポリエステル樹脂水分分散体100mlをガラス製の容器に入れて密封し、室温が20～25℃に保たれた実験室内で30日間放置した。この時の外観の変化を目視で観察し、また、粘度を上記(7)の方法で測定することにより、貯蔵安定性を評価した。

【0040】(9) 被膜形成物の耐水性、耐アルコール性

所定の条件で得られた被膜形成物を、室温下で蒸留水、あるいはエタノール中に部分的に浸漬し、10分後に静かに引き上げ、風乾させた後に、外観の変化を以下の基準によって評価した。

○: 外観変化が全く認められない。

△: 蒸留水、あるいはエタノール中に浸漬していた際の液の界面が乾燥後にも被膜に認められる。

×: 浸漬されていた部分が白化したり、一部溶解している等明らかな損傷を受けている。

(10) 被膜形成物の熱重量減少率

所定の条件でPETフィルム上に形成させた被膜形成物について、PETフィルムを含めた総重量を測定した後、予め110℃に設定された熱風循環式乾燥機中に投入し、30分間保持することによって加熱処理を施し、取り出して総重量を測定した。この加熱処理の前後の総重量を比較して、PETフィルムを除く被膜形成物の熱重量減少率を求めた。なお、該PETフィルムの重量は被膜形成物を形成させる前に測定しておき、また、PETフィルムには上記の加熱処理による重量変化がないことを予め確認しておいた。

【0041】実施例1～12、比較例1～6

[ポリエステル樹脂の製造-1]ポリエステル樹脂を構成する酸成分としてテレフタル酸1578g、イソフタル酸83gを、また、アルコール成分としてエチレングリ

コール374g、ネオペンチルグリコール730gを用意し、これらの混合物をオートクレーブ中で、260℃で2.5時間加熱してエステル化反応を行った。次いで二酸化ゲルマニウムを触媒として0.262g添加し、系の温度を30分で280℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1時間後に0.1Torrとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、1.5時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、260℃になったところでさらに酸成分としてイソフタル酸50g、無水トリメリット酸38gを加え、255℃で30分攪拌し、シート状に払い出した。そしてこれを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1～6mmの分画を採取し、粒状のポリエステル樹脂A-1として得た。同様の方法で、酸成分とアルコール成分の構成が下記表1に示される条件となるようにして、ポリエステル樹脂A-2～A-7を得た。また、上記の280℃、0.1Torrで行う重縮合反応を2時間に延長することによってポリエステル樹脂A-8を得た。

【0042】[ポリエステル樹脂の製造-2]ポリエステル樹脂を構成する酸成分としてテレフタル酸1,477g、イソフタル酸185g、アジピン酸162gを、また、アルコール成分としてエチレングリコール400g、ネオペンチルグリコール868gを用意し、これらの混合物をオートクレーブ中で、260℃で2.5時間加熱してエステル化反応を行った。次いで二酸化ゲルマニウム0.349gを添加し、系の温度を30分間で280℃に昇温し、その後、系の圧力を徐々に減じて1時間後に0.1Torrとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、1.7時間後に系を窒素ガスで常圧に戻し、系の温度を下げ、250℃になったところでさらに

酸成分として無水トリメリット酸42.7gを添加し、245℃で10分間攪拌を続け（第1段階の解重合）、ついで系を210℃まで降温し、さらにアルコール成分として2,2-ビス（4-ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン70.3gを加えて55分間反応させた（第2段階の解重合）後、シート状に払い出した。そしてこれを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1～6mmの分画を採取し、粒状のポリエステル樹脂A-9を得た。同様の方法で、酸成分とアルコール成分の構成が下記表1に示される条件となるようにしてポリエステル樹脂A-10を得た。

【0043】[ポリエステル樹脂の製造-3]上記で得られたポリエステル樹脂A-7を1kgと、鎖長延長剤として2官能のエポキシ系化合物（ナガセ化成工業（株）製、「デナコール」EX-711）を11.3gと、トリフェニルホスフィン0.5g用意し、これらをドライブレンドしたものを、2軸型押出し機（池貝鉄工所（株）製、PCM-45）を用いて、ペント孔を35Torr以下の減圧状態に保って、押出し量300g/分で熔融混練を行い、シート状樹脂を得た。そして、これを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1～6mmの分画を採取し、ポリエステル樹脂A-11として得た。

【0044】上記で得られたポリエステル樹脂の構成成分及び特性を下記表1に示す。なお、これらのポリエステル樹脂のうち、A-6、A-7及びA-10は、本発明におけるポリエステル樹脂としての要件を満たさないものであった。

【0045】

【表1】

ポリエステル樹脂 解重合剤 ^{a)} (t%)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11
	IPA (3) TMAA (2)	TMA (1) TMAA (1)	TMA (1) TMAA (1)	TMA (1) TMAA (1)	IPA (3) TMAA (2)	IPA (1.8) TMAA (2)	TMA (2.5) TMAA (3)	IPA (3) TMAA (2)	TMA (2) BAEO (2)	TMA (2) BAEO (2)	*)
	TPA IPA TMA ADA 合計	70.1 29.9 2.1 — 105.1	48.5 30.5 2.0 21.0 102.0	44.9 — 2.1 55.0 102.0	95.0 8.1 2.1 — 106.1	90 11.8 — — 101.8	94.8 5.0 5.6 — 105.4	95.0 8.1 2.0 — 105.0	78.5 9.5 2.0 10.1 100.0	62.1 17.9 2.0 18.0 100.0	
ポリエステル樹脂の構成 ^{b)}	EG NPG BAEO HD 合計	47.0 53.0 — — 100	42.3 57.7 — — 100	57.3 42.7 — — 100	59.3 40.7 — — 100	38.1 61.9 — — 100	45.6 54.4 — — 100	67.1 14.3 — 18.6 100	40.4 57.6 2.0 — 100	40.8 57.2 2.0 — 100	*)
	酸価 (mg KOH/g) 数平均分子量 ガラス転移温度 (°C)	31.5 4,100 58	14.8 10,000 65	15.1 9,800 36	15.3 9,700 2	32.3 4,000 65	7.5 1,571 ^{c)} 70	29.4 4,300 55	18.3 4,300 53	18.5 4,200 36	
	仕込み時の全成分に対するセル%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20.1 11,000 63

a) TPA: テレフタル酸, IPA: イソフタル酸, TMA: トリメリット酸, TMAA: 無水トリメリット酸, ADA: アジピン酸
EG: エチレングリコール, NPG: ネオペンチルグリコール, BAEO: 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

HD: 1,6-ヘキサジオール

b) 仕込み時の全成分に対するセル%

c) THFに不溶のため分子量測定が行えず、相対粘度の値で示した。

d) ポリエステル樹脂A-7をエポキシ化合物で高分子化した。

【0046】次に、上記で得られたポリエステル樹脂を使用して、以下に示す水性化処理 (a) ~ (c) 法のいずれかによって水性化処理を行い、ポリエステル樹脂水分散体B-1~B-19を製造した。

[水性化処理 (a) 法] ジャケット付きの2 Lガラス容器を備え、しかも装着時にはこれが密閉状態となる1軸型のホモディスパー[特殊機化工業(株)製、T. K. ロボミックス]を用いて、ガラス容器に、蒸留水、ポリエステル樹脂及び他の原料を一括して仕込み、攪拌速度6,000 rpmで攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱が認められず、完全浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10分後にジャケットに熱水を通して加熱した。そして系内温

度が60℃又は該ポリエステル樹脂のガラス転移温度のうちの高い方の温度に達したところで、攪拌速度を7,000 rpm、系内温度を73~75℃とし、この条件でさらに30分間攪拌し、乳白色の均一な液体を得た。そしてジャケット内に冷水を通し、攪拌速度3,500 rpmで攪拌しつつ室温まで冷却することにより、ポリエステル樹脂水分散体を得た。

【0047】[水性化処理 (b) 法] 上記 (a) 法によって得たポリエステル樹脂水分散体に対し、流体を高压で衝突板に噴出させる工程に直結して冷却工程(二重配管で5℃以下の冷水が循環)が施されるような機構を備えたジェット粉碎処理装置(A. P. V. GAULIN社製、「ホモジナイザー」15MR-8TA)を用い、圧

力700kg/cm²の条件で1回のジェット粉碎処理を行って、より細粒化されたポリエステル樹脂水分散体を得た。なお、上記のジェット粉碎処理においては、処理液が冷却工程を通過することによって直ちに室温以下に冷却されることを確認した。

【0048】[水性化処理(c)法]ジャケット付きの5Lガラス容器を備え、しかも装着時にはこれが密閉状態となる複合型攪拌機[特殊機化工業(株)製、T. K. Combimix 3M-5]を用いて、ガラス容器に蒸留水、ポリエステル樹脂及び他の原料を一括して仕込み、高速剪断型の攪拌翼(ホモディスパー)の攪拌速度を6,000rpm、併用するアンカーミキサーの攪拌速度を15rpmとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱が認められず、完全浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、1*

*0分後にジャケットに熱水を通して加熱した。そして系内温度が60℃又は該ポリエステル樹脂のガラス転移温度のうちの高い方の温度に達したところでホモディスパーの攪拌速度を6,500rpmに上げ、系内温度を70~73℃とし、この条件で30分間攪拌し、乳白色の均一な液体を得た。そしてジャケット内に冷水を通し、ホモディスパーの攪拌速度を3,000rpmに下げて攪拌しつつ室温まで冷却することによって、ポリエステル樹脂水分散体を得た。

【0049】実施例1~12及び比較例1~6のポリエステル樹脂水分散体における各成分の配合と水性化処理法を下記表2に示す。

【0050】

【表2】

	(A) ポリエステル樹脂		(B) 塩基性化合物			(C) 有機溶剤		蒸留水 配合量 (g)	水性化 処理法	水分散体 名称
	種類	配合量 (g)	種類 ¹⁾	配合量 (g) [当量 ²⁾]		種類 ³⁾	配合量 (g)			
実施例1	A-1	300	TEA	20.5	1.2	i-Pr	150	550	(a)	B-1
実施例2	A-1	300	DMEA	12.0	0.8	i-Pr	200	500	(b)	B-2
実施例3	A-2	300	TEA	9.6	1.2	i-Pr	200	500	(a)	B-3
実施例4	A-2	200	NH ₃	1.6	1.8	i-Pr	200	600	(a)	B-4
実施例5	A-2	300	DMEA	5.6	0.8	t-Bu	100	600	(a)	B-5
実施例6	A-3	300	NMM	9.8	1.2	i-Pr	180	620	(a)	B-6
実施例7	A-4	300	TEA	9.9	1.2	i-Pr	250	450	(a)	B-7
実施例8	A-5	300	TEA	21.0	1.2	i-Pr	250	450	(a)	B-8
実施例9	A-8	350	TEA	22.3	1.2	n-Pr	150	500	(a)	B-9
実施例10	A-9	300	DMEA	7.8	0.9	i-Pr	200	500	(b)	B-10
実施例11	A-9	1050	TEA	31.2	0.9	i-Pr	1200	750	(c)	B-11
実施例12	A-11	250	NMM	10.0	1.1	n-Pr	150	600	(b)	B-12
比較例1	A-6	250	DMEA	3.0	0.9	i-Pr	200	550	(b)	B-13
比較例2	A-7	300	TEA	27.9	1.2	i-Pr	200	500	(a)	B-14
比較例3	A-7	300	TEA	27.9	1.2	i-Pr	200	500	(b)	B-15
比較例4	A-10	300	TEA	12.0	1.2	i-Pr	200	500	(a)	B-16
比較例5	A-1	300	TEA	20.5	1.2	Bu-EG	120	600	(a)	B-17
比較例6	A-1	300	TEA	20.5	1.2	i-Pr	600	100	(a)	B-18
比較例7	A-1	300	TEA	20.5	1.2	i-Pr	4	696	(a)	B-19
比較例8	A-6	250	DMEA	3.0	0.9	i-Pr	200	550	(a)	B-20

1) TEA: トリエチルアミン (沸点90℃)

DMEA: N, N-ジメチルエタノールアミン (沸点135℃)

NH₃: アンモニア (沸点-33℃)

NMM: N-メチルモルホリン (沸点115℃)

2) ポリエステル樹脂中の全カルボキシル基に対する当量

3) i-Pr: イソプロパノール (沸点62℃)

t-Bu: t-ブタノール (沸点83℃)

n-Pr: n-プロパノール (沸点97℃)

n-Bu: n-ブタノール (沸点118℃)

Bu-EG: エチレングリコール-n-ブチルエーテル (沸点167℃)

【0051】上記のいずれかの方法によって得られたポリエステル樹脂水分散体を300メッシュのステンレス製フィルター(線径0.035mm、平織)で加圧濾過(空気圧2kg/cm²)し、得られた濾液をポリエステル樹脂水分散体の特性評価及び被膜形成物の作製に供した。なお、いずれの水分散体においても、濾過後のフ

ィルター上には樹脂はほとんど残存していなかった。また、被膜形成物は下記の形成法-Iによって作製した。

【0052】[被膜形成物の形成法-I]ポリエステル樹脂水分散体を、卓上型コーティング装置[安田精機(株)製、フィルムアプリータNo. 542-AB型、バーコート装着]を用いて、市販のアルミ箔の滑面

に乾燥膜厚が1.0 μ mとなるようにコーティングし、これを水平に保って、乾燥温度として100℃又は80℃に調整されたオープン中でそれぞれ1分間乾燥させることにより、均一な被膜(被膜形成物)を得た。

【0053】上記のポリエステル樹脂水分散体及び被膜形成物の特性を評価した結果を、下記表3に示す。なお、比較例1については、水分散体中の樹脂粒子が幾分*

	ポリエステル樹脂水分散体						被膜I-100 ¹⁾		被膜I-80 ²⁾	
	固形分濃度 (重量%)	光透過率 (%)	粘度 (poise)	貯蔵安定性			耐水性	耐油性	耐水性	耐油性
				外観変化	粘度 (poise)					
実施例1	29.4	22	2	なし	5	○	○	○	○	○
実施例2	29.6	55	3	なし	4	○	○	○	○	○
実施例3	29.7	31	1	なし	2	○	○	○	○	○
実施例4	29.0	15	3	なし	10	○	○	○	○	○
実施例5	29.8	12	1	なし	1	○	○	○	○	○
実施例6	29.7	30	5	なし	9	○	○	○	○	△
実施例7	29.7	20	2	なし	1	○	○	△	×	×
実施例8	29.5	38	6	なし	10	○	○	△	×	×
実施例9	34.3	19	4	なし	4	○	○	○	○	○
実施例10	29.8	77	5	なし	4	○	○	○	○	○
実施例11	34.8	68	5	なし	10	○	○	○	○	○
実施例12	24.8	58	1	なし	1	○	○	○	○	○
比較例1	25.0	2.8	1	なし	20	初めから表面が乾燥し、		初めから表面が乾燥し、		
比較例2	29.3	56	3	なし	20	○	×	×	×	×
比較例3	29.2	88	5	なし	30	×	×	×	×	×
比較例4	29.7	31	2	なし	16	×	×	×	×	×
比較例5	29.5	25	3	なし	10	△	×	×	×	×
比較例6	29.5	98	5	固化した	測定不可	クラックが生じ、評価できず		△	×	×

1) 形成法I)において乾燥温度100℃×1分間で形成した被膜形成物

2) 形成法II)において乾燥温度80℃×1分間で形成した被膜形成物

【0055】比較例7

有機溶媒及び蒸留水の配合量を変える以外は実施例1と同様にして、ポリエステル水分散体を調製した。

【0056】比較例8

比較例1において、水性化処理法を前記(a)法とする以外は全く同じ方法でポリエステル樹脂水分散体を調製した。

【0057】上記の比較例7及び8においては、得られた水分散体中には指触で容易に判別されるほどの大きな樹脂粒状物が残存しており、上記の加圧濾過を試みたところ、フィルター詰まりが発生した。なお、比較例7及び8についても、ポリエステル樹脂水分散体における各成分の配合と水性化処理法を上記表2に示した。

【0058】実施例13～15、17～19及び比較例9～12

実施例3、5、9又は比較例2、4、6で得られたポリエステル樹脂水分散体100gを上記のホモディスパーで3,000rpmに攪拌しておき、これに下記表4に示す配合となるように蒸留水及び/又は有機溶剤を徐々に添加し、添加後30分間攪拌を継続することによって、ポリエステル樹脂水分散体を得た。得られたポリエステル樹脂水分散体を300メッシュのステンレス製フィルター(線径0.035mm、平織)で加圧濾過(空気圧2kg/cm²)し、得られた濾液を被膜形成物の

*大きかったためか、得られた被膜形成物の表面が荒れ、光沢もほとんどなかった。また、比較例6については、乾燥温度を100℃として作製した被膜形成物にはクラックが生じ、特性を評価することが出来なかった。

【0054】

【表3】

作製に供した。なお、いずれの水分散体においても、濾過後のフィルター上には樹脂はほとんど残存していなかった。また、被膜形成物は下記の形成法-IIによって作製した。ただし、この被膜形成の際、比較例9においては水分散体のコーティング性能の不足から、発泡が見られた。また同様に、比較例10においてはクラックが生じ、被膜形成物の特性を評価することができなかった。

【0059】[被膜形成物の形成法-II]製造3日後のポリエステル樹脂水分散体を、グラビアコータ[ヒラノテクシード(株)製]を用いて、市販のPETフィルム(12 μ m厚、コロナ処理等無し)に乾燥膜厚が0.8 μ mとなるように連続にコーティングし、これを併設のオープン中で乾燥(乾燥温度80℃又は90℃、乾燥時間1分間)させて巻き取ることにより、被膜形成物を得た。

【0060】実施例16

実施例3で得られたポリエステル樹脂水分散体100gを上記のホモディスパーで3,000rpmに攪拌しておき、これに水50gと親水性のメラミン樹脂[三井サイテック(株)製、サイメル303(固形分濃度100%)]2gとを徐々に添加し、添加後30分間攪拌を継続することによって、メラミン樹脂を含むポリエステル樹脂水分散体を得た。この水分散体に上記の加圧濾過を施し、得られた濾液を用いて、上記の形成法-IIによ

て被膜形成物を作製した。なお、この例においても、濾過後のフィルター上には樹脂はほとんど残存していなかった。

【0061】上記の実施例13～19及び比較例9～12における配合条件を下記表4に示す。また、水分分散体*

	原料とする水分分散体		有機溶剤		蒸留水 添加量 (g)	キシメチル 添加量 (g)
	名称 ¹⁾	配合量 (g)	種類 ²⁾	添加量 (g)		
実施例13	B-3	100	-	-	100	-
実施例14	B-3	100	i-Pr	100	100	-
実施例15	B-3	100	EtOH	100	100	-
実施例16	B-3	100	-	-	50	2
実施例17	B-18	100	-	-	100	-
実施例18	B-9	100	i-Pr	100	50	-
実施例19	B-9	100	i-Pr	50	100	-
比較例9	B-5	100	-	-	2200	-
比較例10	B-3	100	i-Pr	100	-	-
比較例11	B-14	100	i-Pr	100	50	-
比較例12	B-16	100	i-Pr	100	50	-

1) 表2を参照のこと

2) i-Pr:イソプロピル (沸点82℃)

EtOH:エタノール (沸点78℃)

【0063】

※ ※【表5】

	ポリエステル樹脂水分散体					被膜形成物 II-90 ¹⁾			被膜形成物 II-80 ²⁾		
	固形分濃度 (重量%)	光透過率 (%)	粘度 (poise)	貯蔵安定性		耐水性	耐7N-AM性	熱重量減少率 (重量%)	耐水性	耐7N-AM性	熱重量減少率 (重量%)
				外観変化	粘度 (poise)						
実施例 13	14.9	28	<1	なし	<1	○	○	3.5	—	—	—
実施例 14	9.9	51	<1	なし	<1	○	○	1.3	—	—	—
実施例 15	9.9	56	<1	なし	<1	○	○	0.8	—	—	—
実施例 16	20.9	18	1	なし	3	○	○	2.4	—	—	—
実施例 17	14.8	37	2	なし	27	○	○	2.3	—	—	—
実施例 18	13.7	46	3	なし	13	○	○	1.8	○	○	3.8
実施例 19	13.7	17	1	なし	7	○	○	2.9	○	×	5.3
比較例 9	9.9	18	<1	なし	1	△	×	6.3	—	—	—
比較例 10	14.9	88	7	固化した	測定不可	クラックが生じ、測定に供せず			—	—	—
比較例 11	11.7	90	2	固化した	測定不可	×	×	4.0	×	×	7.7
比較例 12	11.9	42	1	なし	5	△	×	1.7	×	×	3.3

1) 形成法IIにおいて乾燥温度90℃×1分間で形成した被膜形成物

2) 形成法IIにおいて乾燥温度80℃×1分間で形成した被膜形成物

注) 表中の欄に - が記入されたものについては実施していない

【0064】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂水分分散体は、貯蔵安定性及び他成分との混合安定性、希釈安定性に優れており、しかも、ポリエステル樹脂が本来有する優れた加工性、硬度、基材との密着性、耐候性に加え、特に耐水性及び耐薬品性に優れた被膜形成物を低温・短時間の乾燥処理によって、硬化剤を併用しなくても、容易に形成させて得ることができる。したがって、本発明のポリエステル樹脂水分分散体は、接着剤、インキ、繊維処理★

★剤、紙塗工剤や各種コーティング剤として、幅広い分野、用途に有用である。また、本発明によって得られる被膜形成物は、特に耐水性及び耐薬品性に優れており、この被膜形成物の上からさらに水系又は有機溶剤系の各種コーティング剤を重ね塗りしても層構造が壊れない。したがってこの点を利用して、これまでには得られなかった画期的な複層の被膜積層体を製造することもできる。

フロントページの続き

(72)発明者 白澤 大輔
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72)発明者 畑 喜代美
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

F ターム(参考) 4J002 CF011 CF031 CF051 CF061
CF071 CF081 CF091 CF101
DF006 EN026 EN106 EU076
EU236 FD090 FD140 GH00
GJ01 GK02 GK04 HA06
4J038 DD041 DD051 DD061 DD121
GA06 JA32 JA56 JA57 KA06
MA08 MA13 MA14 NA04 PC08
PC10